1874

Calloud



DES PHOSPHATES

LEUR EMPLOI PHARMACEUTIQUE ET AGRICOLE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE DE PARIS

Le 1er *août* 1874

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Fabien CALLOUD

Né à Vitry-le-François (Marne)

Interne des Hôpitaux de Paris
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.

PARIS

A. PERENNE, RUE ST-SÉVERIN, 25.

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

NOTA. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES PARENTS

A MES AMIS

A M. RICHE

Professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie

A M. PERSONNE

Pharmacien en chef de la Pitié.
Chef des travaux pratiques de l'École supérieure de pharmacie

A M. FERMOND

Pharmacien en chef de la Salpêtrière

A M. PRUNIER

Pharmacien en chef de l'hôpital du Midi

A M. PORTES

Pharmacien en chef de l'hôpital de Lourcine

INTRODUCTION.

Il y a déjà un demi-siècle que l'action favorable de l'acide phosphorique sur le développement des végétaux a été clairement démontrée. Mais c'est seulement depuis quelques années que l'emploi agricole des phosphates s'est généralisé en France. La découverte successive d'énormes gisements de phosphate de chaux, en livrant à l'agriculture d'aussi précieuses ressources, a fait naître dans notre pays une industrie nouvelle; malheureusement les cultivateurs peu empressés à accepter un progrès qui n'a pas été consacré par le temps ont d'ailleurs été mis en défiance par de nombreuses falsifications.

Démontrer l'utilité de ces nouveaux engrais, empêcher la fraude en décrivant les procédés de leur analyse, c'est, avons-nous pensé, proposer un but utile à l'étude des pharmaciens. Notre savant professeur, M. Riche, ne nous a-t-il pas, du reste, tracé un programme dans ces paroles prononcées à l'école de pharmacie :

« Il importe qu'il se crée des centres d'analyses d'engrais dans toute la France, pour faciliter les transactions entre le producteur et l'acheteur et surtout pour garantir les intérêts de l'un et de l'autre. Nul n'est mieux placé que le

pharmacien pour remplir cette mission très-importante au développement de l'agriculture et par suite, de notre richesse nationale, je dirai même que lui seul, dans la plupart des villes de notre pays, est apte à le faire parce que lui seul possède les connaissances nécessaires pour mener à bien des analyses d'engrais phosphatés qui sont, sinon difficiles, du moins fort délicates (1). »

J'ai voulu répondre à cet appel en réunissant ici l'étude des principaux phosphates.

Ce travail se divise en trois parties.

Dans la première, je décris les propriétés générales des phosphates, leurs principaux caractères et la préparation de ceux qui sont actuellement employés en pharmacie.

La deuxième partie comprend l'étude des phosphates considérés au point de vue agricole. Après avoir essayé de démontrer leur utilité, leur action fertilisante, je passe successivement en revue toutes les matières phosphatées employées en agriculture, insistant particulièrement sur celles de ces matières que notre sol renferme en abondance. J'indique ensuite les traitements qu'on leur fait subir pour favoriser leur assimilabilité.

Enfin la troisième partie est consacrée à la description des procédés les plus employés pour effectuer le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates.

(1) Essai sur quelques industries chimiques. Discours prononcé à la séance de rentrée de l'école de pharmacie; journal de pharm. et de Chimie. janvier 1874.

CHAPITRE PREMIER.

Propriétés générales des phosphates. Leur emploi en pharmacie.

L'acide phosphorique anhydre forme avec l'eau trois combinaisons distinctes qui sont :

L'acide phosphorique ordinaire ou acide orthophosphorique	$PhO^5,3HO$
L'acide pyrophosphorique	$PhO^5,2HO$
L'acide métaphosphorique	PhO^5,HO

Si l'on traite le premier acide par une base on obtient un sel dont la composition peut être représentée par la formule $3MO,PhO^5$, (M représentant un métal quelconque). Dans les mêmes circonstances l'acide pyrophosphorique donne un sel à deux équivalents de base, $2MO,PhO^5$ et l'acide métaphosphorique un sel à un seul équivalent de base MO,PhO^5.

Ces acides peuvent donc prendre autant d'équivalents de base qu'ils renferment d'équivalents d'eau ; toutefois, ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau qui joue dans ce cas le rôle d'un oxyde métallique.

En résumé il y a trois genres de phosphates correspondant à trois acides différents ; on peut représenter tous les sels qu'ils comprennent par le tableau suivant :

Acide orthophosphorique $PhO^5,3HO$	Phosphates tribasiques ou orthophosphates $3MO.PhO^5$ — trimétalliques (dits *basiques*) $2MO.HO.PhO^5$ — dimétalliques (dits *neutres*) $MO.2HO.PhO^5$ — monométalliques (*acides*)
Acide pyrophosphorique $PhO^5.2HO$	Phosphates bibasiques ou pyrophosphates $2.MO.PhO^5$. $MO.HO.PhO^5$.
Acide métaphosphorique $PhO^5.HO$	Phosphates monobasiques ou métaphosphates $MO.PhO^5$.

Métaphosphates. — Ces sels s'obtiennent par la calcinations des orthophosphates monométalliques qui perdent ainsi leur molécule d'eau (H^2O^2), ou par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les orthophosphates trimétalliques.

Les métaphosphates alcalins sont solubles, fusibles et amorphes, les autres sont insolubles et souvent gélatineux ; on peut les obtenir par double décomposition. Ils sont incomplétement réduits par le charbon, on les distingue des orthophosphates par l'azotate d'argent ; en effet, le métaphosphate d'argent est blanc, tandis que l'orthophosphate est jaune et ne se précipite qu'après neutralisation.

Aucun métaphosphate n'est employé en pharmacie.

Pyrophosphates. — On prépare ces sels :

1° En chauffant l'acide ordinaire ou un métaphosphate avec un oxyde ou un carbonate.

2° Par la calcination des orthophosphates métalliques.

3° Par double décomposition.

Les pyrophosphates alcalins sont seuls solubles ; ils ont une réaction alcaline. Leurs solutions précipitent en blanc par les sels de baryte, de chaux, de plomb et d'argent.

Le pyrophosphate d'argent soumis à l'action de l'eau à 280° dans un tube fermé, se transforme en phosphate tribasique jaune et en phosphate acide qui reste en dissolution. Ce caractère distingue les pyrophosphates des métaphosphates ; ceux-ci donnent dans les mêmes conditions un phosphate insoluble et de l'acide phosphorique libre.

Les pyrophosphates employés en pharmacie sont :

Le pyrophosphate de fer.
— — de fer et de soude.
— — de fer citro ammoniacal.

Pyrophosphate de fer. — Ce sel qui a pour formule $2Fe^2O^3 3PhO^5$ s'obtient par double décomposition au moyen du sulfate ou du perchlorure de fer et du pyrophosphate de soude. Il est pulvérulent, blanc jaunâtre et insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans une solution de pyrophosphate de soude ou de citrate d'ammoniaque avec lesquels il donne les sels doubles suivants, employés en médecine.

Pyrophosphate de fer et de soude. — Ce produit a été signalé pour la première fois en 1848 par Persoz, il a été surtout préconisé depuis par les médecins anglais. La solution de ce sel se prépare en Angleterre avec :

Sulfate ferrique..........................	17 gr.
Pyrophosphate de soude crist..........	60
Eau distillée.....................................	Q. S.

On fait dissoudre le sulfate de fer à une douce chaleur dans 200 grammes d'eau. D'un autre côté, on fait fondre à froid le pyrophosphate dans 750 grammes d'eau et l'on verse la première dissolution dans la seconde. Le précipité qui apparaît d'abord se redissout aussitôt.

100 grammes de cette solution contiennent 10 centigrammes de fer.

M. Leras a modifié cette formule de la façon suivante :

Sulfate ferrique..........................	14, 93
Pyrophosphate de soude sec...........	30
Eau distillée..............................	600

On opère comme précédemment; la solution obtenue renferme une quantité plus grande de fer.

M. Lebaigue remplace le sulfate par le perchlorure de fer, et prépare une solution contenant encore trois fois plus de fer métallique que la précédente (0, 33 p. 100).

Le pyrophosphate de fer et de soude s'obtient à l'état solide sous forme de paillettes dont la couleur varie du brun au blanc suivant la quantité de pyrophosphate employé.

Le pyrophosphate de fer et de soude est généralement employé sous forme de sirop.

Pyrophosphate de fer citro-ammoniacal. — Ce sel a été proposé par Robiquet, comme préférable à la préparation

précédente. On l'obtient de la façon suivante adoptée par le Codex :

On précipite 50 parties de sulfate ferrique par 50 parties de pyrophosphate de soude anhydre. On lave le pyrophosphate de fer formé, puis on le fait dissoudre dans une liqueur obtenue en sursaturant une solution de 26 parties d'acide citrique cristallisé, par un excès d'ammoniaque. La liqueur est alors évaporée en sirop puis étendue à l'aide d'un pinceau sur des assiettes placées dans une étuve. Le produit desséché se détache sous forme de paillettes micacées brunâtres. Ce composé est soluble dans l'eau et presque dépourvu de saveur ; il renferme 18 pour 100 de fer.

Robiquet conseille d'administrer ce sel sous forme de dragées renfermant chacune 2 centigrammes de fer ; il a également recommandé la formule suivante pour un sirop.

Pyrophosphate de fer citro-ammoniacal....	11
Sirop simple..................................	900
Sirop de fleurs d'oranger....................	100

On fait par simple solution un sirop dont chaque cuillerée contient 4 centigrammes de fer

Phosphates tribasiques. — (*Orthophosphates*). — Propriétés. — Les sels monométalliques de cette classe (MO, 2 HO, PhO^5) sont tous solubles dans l'eau et leurs solutions sont très-acides. Parmi les sels dimétalliques (2 CaO, HO, Ph O^5) ceux des métaux alcalins sont seuls solubles dans l'eau et leurs solutions ont une légère réaction alcaline.

Soumis à l'action de la chaleur ces sels perdent leur eau

et se transforment en pyrophosphates ou en métaphosphates. Calcinés avec du charbon ils donnent du phosphate bi ou trimétallique et du phosphore. (La préparation industrielle du phosphore au moyen du phosphate monocalcique repose sur cette propriété).

Les phosphates trimétalliques alcalins sont solubles dans l'eau ; tous les autres sont insolubles. La chaleur décompose ceux de ces phosphates qui ont pour base des oxydes réductibles par la chaleur seule ; les autres résistent à l'action de la température la plus élevée et sont également irréductibles par le charbon.

Les phosphates insolubles formés par des protoxydes sont complétement décomposés par un sel soluble à base de sesquioxyde soit à froid soit à l'ébullition. Il se forme, dans ce cas, un phosphate de sesquioxyde insoluble et il reste un sel de protoxyde en dissolution.

Préparation. — Les phosphates se préparent soit en faisant agir directement l'acide phosphorique sur les bases soit par double décomposition en précipitant les dissolutions métalliques par les phosphates solubles.

État naturel. — Les phosphates se rencontrent presque tous dans la nature à l'état trimétallique.

Le plus répandu est le phosphate de chaux (3 CaO, PhO^5) qui constitue la majeure partie des os des animaux et que l'on trouve également dans le sol en quantités considérables.

On rencontre en outre dans la nature des phosphates de

magnésie, d'alumine, de manganèse, de fer, de plomb et de cuivre.

Caractères. — *Le chlorure de Baryum* donne avec les phosphates di et trimétalliques en solution, un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sulfate de magnésie donne avec les phosphates dimétalliques un précipité blanc floconneux (phosphate dimagnésique $2\ MgO,HO,PhO^5$; ce précipité se forme à froid dans les liqueurs concentrées et à l'ébullition dans les liqueurs étendues. Les phosphates trimétalliques, même en solution étendue, donnent avec le sulfate de magnésie un précipité blanc ($3\ MgO,PhO^5$). Si l'on verse de l'ammoniaque dans la solution de phosphate avant d'y ajouter le sel magnésien le précipité n'est plus floconneux mais cristallin et se compose de phosphate ammoniaco-magnésien, ($2\ MgO,AzH^4O,PhO^5+12\ Aq$). Ce précipité se dépose rapidement ; il est insoluble dans l'ammoniaque mais il se dissout facilement dans les acides, même dans l'acide acétique.

Le nitrate d'argent donne avec les solutions de phosphates di et trimétalliques un précipité jaune clair de phosphate d'argent ($3\ AgO,PhO^5$). Cette réaction, nous l'avons dit déjà, est caractéristique pour les orthophosphates.

L'acétate de plomb forme avec les solutions de phosphates un précipité blanc de phosphate de plomb ($3\ PbO, PhO^5$) peu soluble dans l'acide acétique ; ce précipité fond au

chalumeau en un bouton qui par le refroidissement se solidifie en une masse cristalline.

Avec *l'azotate acide de Bismuth* on obtient un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique étendu. Cette insolubilité du phosphate de Bismuth dans l'acide azotique permet de reconnaître des traces d'acide phosphorique même en présence de l'alumine.

A un liquide contenant de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique ou azotique en très petit excès si l'on ajoute de l'acétate de potasse puis une goutte de *perchlorure de fer*, il se forme un précipité blanc jaunâtre, floconneux, gélatineux de phosphate de fer ($Fe^2O^3, PhO^5 + 4Aq$). Il faut éviter dans cette réaction un excès de perchlorure de fer, parce qu'il se formerait de l'acétate de peroxyde de fer, de couleur rouge, dans lequel le précipité n'est pas insoluble.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de *molybdate d'ammoniague* à la dissolution acide d'un phosphate et qu'on fait bouillir le mélange, il se produit aussitôt une coloration d'un jaune vif, tirant un peu sur le vert ainsi qu'un précipité pulvérulent, fin, jaune clair ; la coloration disparaît en partie par le refroidissement.

Si l'on chauffe un phosphate desséché avec du potassium il se forme un phosphure alcalin donnant par l'eau du gaz hydrogène phosphoré, reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Enfin tous les phosphates monométalliques sauf ceux des

métaux alcalins, neutralisés par de l'ammoniaque donnent un précipité de phosphate trimétallique.

Les réactions les plus caractéristiques des phosphates tribasiques sont celles du nitrate d'argent, du sulfate de magnésie en présence de l'ammoniaque et surtout celles du nitrate acide de bismuth et du molybdate d'ammoniaque.

PRINCIPAUX PHOSPHATES EMPLOYÉS EN PHARMACIE.

Phosphate de soude. ($2NaO,HO,PhO^5+24Aq$). Ce sel est incolore, très efflorescent ; inodore ; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, il est soluble dans l'eau plus à chaud qu'à froid et insoluble dans l'alcool. On le prépare en décomposant le phosphate monocalcique par du carbonate de soude en léger excès, laissant déposer, filtrant, évaporant à pellicule et laissant cristalliser. La solution de ce sel a une réaction fortement alcaline.

Phosphate de chaux. ($3CaO,PhO^5$). Ce sel se retire des os des animaux qui en renferment 50 à 55 p. 100, le reste étant formé par du carbonate de chaux et de la matière organique. Ces os sont calcinés dans un fourneau jusqu'à ce qu'il soient devenus blancs et friables. Ils sont alors constitués par un mélange de phosphate et de carbonate de chaux, la matière organique ayant été détruite par la calcination. C'est ce produit réduit en poudre impalpable qui était autrefois usité en pharmacie, mais aujourd'hui le Codex prescrit de le traiter de la façon suivante, afin de l'obtenir

à l'état de pureté : On prend 500 p. d'os calcinés et on les met en contact avec 800 p. d'acide chlorhydrique étendu d'eau de manière à former une pâte claire. On laisse réagir pendant quelques jours en remuant de temps en temps, puis on délaye la masse dans 5 à 6,000 p. d'eau et l'on clarifie la liqueur par le filtre ou le repos. Le liquide est alors traité par un excès d'ammoniaque, de manière à précipiter tout le phosphate ; on fait bouillir pendant une minute, on laisse déposer, on décante, on lave le précipité, et on le divise en trochisques pour le faire sécher.

La corne de cerf calcinée, qui entre dans la composition de la décoction blanche de Sydenham agit principalement par le phosphate de chaux qu'elle renferme.

Phosphate de chaux hydraté ou gélatineux. L'emploi de ce produit a été proposé par M. Colas, comme préférable à celui du Codex. Il est en effet plus facilement soluble dans les acides de l'estomac et par suite d'une efficacité thérapeutique plus grande. Voici son mode de préparation :

On prend 100 p. d'os calcinés et 160 p. d'acide chlorhydrique. On verse l'acide par petites partie et en agitant continuellement, sur les os placés dans une terrine. Le mélange abandonné à lui-même pendant 24 heures est délayé dans 2000 p. d'eau ; on filtre et dans cette solution, on en verse une autre de 240 de carbonate de soude dans 800 d'eau. Il se forme un préc'pité gélatineux qui doit être lavé à grande eau et desséché entre deux plaques de plâtre. Ce produit que M. Colas appelle phosphate de chaux officinal a pour formule $2\,CaO,HO,PhO^5$. Il se conserve facile-

ment dans des flacons bouchés. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce composé en nous occupant de la transformation des superphosphates dans le sol.

Phosphate de chaux soluble. Récemment, M. Forterre a obtenu un phosphate de chaux soluble cristallisé en tables rhomboïdales, peu hygrométrique, soluble à froid dans un peu moins de deux fois son poids d'eau et ne précipitant pas par un excès de ce liquide, insoluble dans l'alcool, d'une saveur fraîche, légèrement piquante. Ce produit est neutre en ce sens que la moindre trace d'alcali le précipite de sa dissolution. Il répond à la formule $CaO2HO,PhO^5$, comme le composé qu'on obtient en traitant le phosphate tribasique par un acide énergique. L'auteur ne donne pas son procédé de préparation.

Lacto-phosphate de chaux. Ce produit paraît être plutôt un mélange qu'une combinaison. On l'obtient en saturant l'acide lactique par du phosphate de chaux gélatineux, et concentrant au bain marie jusqu'à consistance de miel. C'est une matière blanche, soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool. On l'administre sous forme de sirop ou de pastilles.

Phosphate de fer. ($2FeO,HO,PhO^5$). Ce sel se présente sous la forme d'une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau, s'altérant rapidement au contact de l'air en fixant de l'oxygène et se transformant en phosphate de sesquioxyde de couleur ocracée. On le prépare, d'après le Codex, par double décomposition, en mélangeant une solution de 100 gram-

mes de sulfate ferreux avec une autre renfermant 300 grammes de phosphate de soude cristallisé. On laisse déposer le précipité et on décante ; il est ensuite lavé à l'eau chaude et desséché à l'étuve.

Le phosphate de fer est administré tantôt sous forme de sirop, tantôt sous forme de poudre mélangée à du sucre.

En faisant dissoudre à chaud du phosphate ferreux dans de l'acide métaphosphorique, on obtient une solution verdâtre, acide très-employée en Angleterre, sous le nom de superphosphate de fer.

On employait encore autrefois en pharmacie, les phosphates d'ammoniaque, de magnésie, de manganèse, de mercure, de quinine. Ces préparations sont actuellement à peu près tombées dans l'oubli.

CHAPITRE II

Emploi des phosphates en agriculture.

Présence et utilité du phosphore dans les plantes. La présence du phosphore dans les végétaux fut reconnue, pour la première fois au commencement de ce siècle par Th. de Saussure qui écrivait en 1804 ces mémorables paroles : « Le phosphate de chaux contenu dans un animal ne fait peut-être pas la 5/100e partie de son poids, personne ne doute cependant que le sel ne soit essentiel à la constitution de ses os. J'ai trouvé ce même sel dans les cendres de tous les végétaux où je l'ai recherché et nous n'avons aucune raison pour affirmer qu'ils puissent exister sans lui. »

De Saussure remarqua en outre que le phosphore n'est pas uniformément disséminé dans les différentes parties des plantes et plus tard, les travaux de Payen de MM. Boussingault, Isid. Pierre, Barral établirent que, des divers organes des végétaux, ce sont les graines et principalent celles des céréales qui fournissent les cendres les plus riches en phosphates.

Des analyses faites par M. Boussingault nous apprennent

que le seigle récolté à Bechelbroon, sur un hectare de bonne terre renferme en moyenne 42 k. 2 d'acide phosphorique réparti de la manière suivante : paille 4 k. 6, grain 37 k. 6 (environ 9 fois plus). Si l'on considère maintenant cet acide uni à une base sous forme de phosphate la quantité enlevée au sol s'élève à un poids presque double ; or, les meilleurs sols n'en contiennent normalement que des quantités très-minimes ; il devient donc indispensable au bout d'un certain temps, d'en rapporter dans les engrais que l'on donne à la terre.

C'est à la disparition des phosphates des terres de l'Asie Mineure et de la Sicile que Davy attribuait la stérilité de ces contrées qui furent si longtemps les greniers de l'empire Romain. L'utilité de la présence de certains sels minéraux dans les engrais est aujourd'hui mise hors de doute. Des plantes ne prospèrent pas dans un sol dépourvu des éléments présents dans la cendre de ces plantes et il est maintenant démontré que, dans les terres les plus fertiles, on trouve, en quantités considérables, la plupart des éléments minéraux essentiels à la végétation.

Comment les phosphates contenus dans le sol peuvent-ils pénétrer dans les tissus des végétaux, en d'autres termes, de quelle façon s'opère l'assimilation ? Il résulte des expériences de M. Déherain (1) que la plus grande partie des phosphates déterminés dans les terres arables, s'y rencontrent à l'état de phosphates de sesquioxyde de fer ou d'alumine, insolubles dans l'acide carbonique mais facilement

(1) Thèse de doctorat.

décomposables par les carbonates alcalins et alcalino-terreux. On conçoit alors que sous l'influence du chaulage ou du marnage, sous celles des carbonates, l'acide phosphorique pouvant entrer en dissolution dans l'eau chargée d'acide carbonique soit susceptible d'être absorbé par les plantes avec l'eau qui arrive au contact des racines. Au printemps les phosphates se trouvent en quantités assez notables dans les jeunes organes notamment dans les bourgeons et les feuilles mais cette quantité diminue peu à peu et, au moment de la floraison, ces sels abandonnent les feuilles pour s'accumuler dans les graines. « A l'époque de la formation de la graine, dit M. J. Pierre, il s'effectue de la tige de la plante vers sa partie supérieure un transport des matières azotées, des substances minérales, de l'acide phosphorique ou des phosphates. » Les cultivateurs savent du reste, depuis longtemps qu'après la maturation les fourrages sont moins nourrissants que lorsqu'ils ont été récoltés plus tôt.

C'est sous deux états différents que les phosphates se rencontrent dans les végétaux ; ils s'y trouvent 1° déposés par suite de l'évaporation de l'eau qui les tenait en dissolution ; 2° combinés à la matière organique ; en effet, si on lessive avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique des graines pulvérisées, on ne peut jamais parvenir à enlever tous les phosphates qui y sont contenus ; comme ces sels sont toujours solubes dans l'acide chlorhydrique étendu, il faut admettre que ceux qui ont résisté à ce dissolvant se

trouvaient dans les graines combinés à la matière végétale et retenus par elle à l'état insoluble (1).

Bien que l'utilité des phosphates ait été constatée dès le commencement de ce siècle, leur emploi comme engrais ne fut guère signalé que vers 1822 époque à laquelle on commença à exporter d'Allemagne et d'Espagne des quantités assez considérables d'os en Angleterre où ils étaient broyés et livrés à l'agriculture. M. Payen indiquait également en 1820 les bons effets qu'on pouvait retirer du noir animal employé comme engrais, mais on ignorait alors à quel élément des os il fallait attribuer leur propriété fertilisante.

Ce fut le duc de Richemond, agronome anglais, qui établit le premier que les os ne devaient leur heureuse influence sur la culture ni à la graisse ni à la gélatine, comme on le croyait généralement, mais bien au phosphate de chaux. Il alla même plus loin et pensa que la partie la plus active des os n'était pas la chaux mais l'acide phosphorique qui cédait son phosphore aux végétaux.

Les expériences nombreuses qui suivirent celles du duc de Richemond ne servirent qu'à démontrer d'une manière de plus en plus frappante l'importance des phosphates en agriculture et bientôt on ne se contenta plus d'employer seulement les os, on songea à utiliser les quantités inépuisables de matières phosphatées d'origine organique et minérale tenues en réserve dans le sol.

On ne tarda pas à remarquer que les phosphates d'origine organique (os récents, os fossiles, excréments fossiles)

(1) Deherain. loc. cit.

réduits en poudre, avaient tous une action plus ou moins favorable sur la végétation, tandis que ceux d'origine purement minérale (apatite, phosphorite) ne produisaient aucun effet sensible, même quand on les employait dans un état de division extrême. On eut alors l'heureuse idée de traiter ces derniers par des acides énergiques afin de les rendre solubles et par suite assimilables. Cette opération qu'on appliqua ensuite en Angleterre à tous les autres phosphates constitua dans ce pays une industrie qui est devenue très-florissante aujourd'hui. Mais avant de nous étendre sur la préparation des phosphates acides, improprement nommés *superphosphates* nous croyons devoir donner quelques détails sur les différentes matières phosphatées employées aujourd'hui dans l'agriculture. Nous les étudierons dans l'ordre suivant :

I. — *Phosphates d'origine organique.*

1° Os, noir animal;
2° Ossements fossiles;
3° Excréments fossiles (coprolithes) ;
4° Nodules de phosphate de chaux (pseudo-coprolithes) ;
5° Guanos (excréments d'oiseaux des régions tropicales).

II. — *Phosphates minéraux.*

1° Apatite, phosphate de chaux cristallisé;
2° Phosphorite . . . . amorphe.

I. — Phosphates d'origine organique.

1° *Os et noir animal.*

Nous savons déjà que les os furent les premières matières phosphatées employées en agriculture et que dès 1822, ils étaient en Angleterre l'objet d'un commerce considérable. Depuis ce temps les os de cuisine ou d'équarrissage, les débris de fabrique de boutons et même, dit-on, les débris de certains champs de batailles continuèrent à être l'objet d'une exploitation industrielle dont la conséquence fut la fertilisation de contrées entières.

Quelle est la composition des os? D'après M. Marchand un os sec débarrassé du périoste de la moelle et de la graisse renferme sur 100 parties: 52 de phosphate tribasique de chaux, 10 de carbonate de chaux, 32 de matières organiques et de plus une petite quantité de phosphate de magnésie, de chlorure de calcium et de sodium, de soude, d'oxydes de fer et de manganèse. Les analyses de MM. Payen et Boussingault mentionnent d'autre part 7 pour 100 d'azote.

D'après d'autres analyses la quantité de phosphate varie de 45 à 55 pour 100, ce qui donne une moyenne de 50 pour 100 environ.

Pour devenir assimilables, les os doivent être suffisamment divisés, et débarrassés des matières grasses qui s'opposeraient à la pénétration des principes disolvants du

sol. Cette influence fâcheuse des matières grasses a été maintes fois démontrée. Des os secs mis en terre après avoir été exposés à l'air pendant plusieurs mois n'ont perdu au bout de quatre années que 8 centièmes de leur poids tandis que des os récents, dégraissés par l'eau bouillante ont perdu dans le même temps 20 à 30 centièmes. Enfouis tout entiers dans la terre, les os exigent 10 à 15 ans avant de se désagréger, ce sont aussi les bons résultats obtenus par l'emploi des déchets de tourneurs en ivoire, corne et os qui ont appelé l'attention sur l'avantage que présente le dégraissage et la pulvérisation des os.

L'extraction de la matière grasse peut s'obtenir simplement par un contact prolongé de l'eau bouillante. Dans les fabriques de gélatine, les os sont concassés avant d'être soumis à la décoction afin de rendre l'extraction de la graisse plus facile ; ils sont en suite traités par un courant de vapeur d'eau qui sans altérer la gélatine, désagrège leurs molécules et les rend friables ; on les sèche alors à l'étuve et on les pulvérise finement soit sous des meules soit avec des bocards, soit enfin au moyen de machines à cylindres en fonte dure, armés de dents et tournant en sens contraire avec des vitesses différentes. On peut au moyen de ces machines, broyer dans une heure environ 1500 kil. d'os.

Quelquefois on torréfie légèrement les os pour les rendre d'une décomposition facile ; sous l'influence de la torréfaction, ils prennent une couleur jaune, se désagrègent et deviennent friables.

L'emploi des os est surtout avantageux dans les défrichements des terrains non calcaires et des landes. Ils ont donné en quelques années une fertilité des plus remarquables à des terres très-pauvres du nord de l'Angleterre et de l'Ecosse (1).

Noir animal. On sait que le noir animal est le produit de la carbonisation des os en vases clos. Il se fabrique en très-grande quantité pour la désinfection et la décoloration. Les os dégraissés et concassés sont placés dans des marmites en fonte ou en terre. Ces marmites sont superposées et empilées en grand nombre dans des fours chauffés par un foyer inférieur. On entretient le feu pendant 10 à 12 heures. La matière organique détruite s'échappe à l'état gazeux par des ouvertures ménagées. L'opération est terminée quand il ne se dégage plus de produits gazeux inflammables. On laisse alors refroidir. La matière noire obtenue est broyée sous des meules, puis blutée. Le noir d'os est ensuite livré au commerce soit en poudre fine pour la clarification des sirops de sucre dans les raffineries soit en grains pour leur filtration.

Le noir animal renferme pour 100 parties :

70 à 80 p. de phosphate de chaux tribasique
10 à 12 p. de charbon
5 à 8 p. de carbonate de chaux

et une petite quantité de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. On y rencontre en outre 5 à 10 millièmes d'azote.

(1) Ronna, Emploi agricole des phosphates en Angleterre, *journal d'agriculture pratique* 1864.

Nous avons vu que M. Payen signala dès 1820 le parti que l'on pouvait tirer du noir animal en agriculture. Ce ne fut guère cependant que dix ans après qu'on entreprit en France et particulièrement à Nantes, en Vendée et en Bretagne des expériences qui ne tardèrent pas à mettre en évidence la vertu active de ce nouvel engrais, et bientôt les résidus de noirs des raffineries qui ne servaient alors qu'à remblayer les terrains furent déterrés et vendus d'abord à raison de 2 francs l'hectolitre, mais leur valeur augmenta peu à peu avec la consommation et aujourd'hui ces matières atteignent le prix de 15 à 20 francs l'hectolitre.

C'est à Nantes que s'effectuent presque toutes les transactions commerciales concernant la vente du noir animal. Le port de cette ville reçoit les résidus de clarification de la plupart des raffineries de France et de l'étranger, les noirs en grains de Russie et d'Amérique, les produits de la calcination des déchets de boutonnerie, etc. D'après M. Bobierre, dans la période de 1850 à 1860 la consommation agricole a donné lieu sur le marché de Nantes à une vente de 2,086,942 hectolitres de noir, représentant une somme de 29,222,466 francs (1).

L'action des noirs dans le sol varie suivant qu'ils ont servi à la clarification ou à la filtration.

Les noirs en poudre fine qui proviennent de la clarification ont été mélangés dans cette opération à du sang de bœuf. Ils renferment par conséquent, au bout d'un certain temps, outre le phosphate de chaux, une assez grande

(1) A. Bobierre, *Leçons de chimie agricole.*

quantité de matières azotées, et du sirop transformé en partie en acide par suite de la fermentation. Ce produit convient surtout aux terres pauvres en matières organiques.

Les noirs en grains provenant de filtration et connus dans le commerce sous le nom de noirs de Russie ont une teinte grisâtre et ne renferment que des quantités très-minimes de carbone et d'azote. Ils sont particulièrement recherchés dans les localités ou le sol arable est riche en détritus de végétaux.

2° *Ossements fossiles.*

Il existe dans certaines couches plus ou moins profondes du sol de véritables ossuaires où se trouvent enfouis des os dispersés et des fragments de squelettes d'animaux paraissant provenir d'une période géologique antérieure à l'existence de l'homme.

Ces ossements sont ordinairement renfermés dans d'immenses grottes ou cavernes dont la longueur atteint parfois plusieurs lieues. En Europe les plus remarquables de ces cavernes sont celle d'Adelsberg en Carniole et celle de Gailenreuth en Franconie. On a extrait de cette dernière une quantité considérable de squelettes d'animaux carnassiers (ours, hyènes, loups, lions, etc.).

En Angleterre, des fouilles entreprises sous la direction du professeur Buckland ont également amené sur un grand nombre de points la découverte d'ossements antédiluviens

appartenant à toutes les classes du règne animal. Enfin dans l'Amérique méridionale, au pied de la Cordilière des Andes, près de Buenos-Ayres, M. d'Orbigny a observé un amas considérable d'os fossiles formé sur une superficie de quatre-vingt-quinze mille kilomètres carrés de limon rougeâtre renfermant des squelettes entiers ou des os séparés de mammifères. Les os fossiles sont tantôt spongieux et friables, tantôt fibreux et résistants.

La quantité de phosphate de chaux qu'ils renferment s'est élevée suivant les échantillons soumis à l'analyse, de 49 à 62 pour 100. Ils contiennent en outre 26 à 27 pour 100 de carbonate de chaux et une petite quantité de phosphates de fer et d'alumine, de fluorure, de calcium et de matière organique. Les os durs sont généralement plus riches en phosphate que ceux de texture spongieuse. Leur composition varie du reste suivant les espéces d'animaux dont ils proviennent. Les ossements fossiles ont été pendant un certain temps l'objet d'une exploitation régulière dans plusieurs contrées de l'Angleterre et particulièrement dans le comté de Suffolk.

3° *Excréments fossiles ou coprolithes.*

En 1822 et dans les années suivantes, M. Buckland découvrit dans les cavernes à ossements qu'il explorait en Angleterre une quantité considérable d'excréments fossiles très-riches en phosphate de chaux, dont la grosseur et la forme très-variées lui permirent d'étudier de déterminer même le volume et l'intestin des animaux qui les avaient

produits. Ces matières reçurent le nom de coprolithes (de κοπρος excrément λιθος pierre). Voici la description qu'en donne M. Buckland : (1)

« Au-milieu des variations de leur volume et de la multiplicité de leurs formes, les coprolithes offrent l'apparence générale de cailloux oblongs ou de pommes de terre réniformes ; leur longueur est ordinairement de 5 à 13 centimètres et leur diamètre de 3 à 5 centimètres. On en trouve, mais un petit nombre qui sont beaucoup plus grands et en proportion avec des plus grands sauriens ; il y en a de plus petits qui offrent les mêmes rapports avec de jeunes individus de la même espèce et avec des poissons de petite taille ; leur couleur ordinaire est le gris cendré, parfois mêlé de noir ; d'autres fois, ils sont entièrement noirs. Leur substance offre une texture terreuse, compacte, pareille à celle de l'argile durcie, et leur cassure est conchoïdale et luisante ; la coupe de ces excréments arrondis fait voir qu'ils ont été moulés en une lame aplatie et contournée en spirale du centre à la circonférence. Leur extrémité offre la trace des rides et des impressions les plus légères qu'ils ont dû recevoir alors qu'ils étaient à l'état plastique dans les intestins des animaux vivants.

« Les coprolithes contiennent en abondance des écailles et souvent des dents et des os de poissons, qui ont traversé sans être détruits la digestion, le tube intestinal tout entier des sauriens.

« L'origine de ces fossiles est suffisamment établie par

(1) Transactions de la Société géologique de Londres, vol. 3, p. 224.

la fréquence avec laquelle on les rencontre dans la région abdominale des squelettes d'ichthyausaures.

« Dans ces faits, ajoute M. Buckland, nous avons rencontré des témoignages qui nous permettent d'affirmer la présence d'arrangements pleins d'utilité et d'admirables compensations jusque dans les organes si périssables, mais en même temps si importants qui concourent à opérer les fonctions digestives. Nous avons pu reconnaître avec certitude la nature de leurs aliments, la forme et la texture de leur canal intestinal; nous avons pu dessiner leur tube digestif dans les trois formes successives qu'il subit d'une extrémité à l'autre de sa longueur: d'abord, estomac volumineux et prolongé; puis iléon aplati et contourné en spirale jusqu'à ce qu'il se termine en un cloaque d'où les coprolithes tombaient dans la vase qui donna naissance au lias. Là ils sont demeurés ensevelis pendant des siècles, jusqu'à ce que la main des géologues ait été les arracher des profondeurs où ils étaient enfouis, pour les appeler à rendre témoignage des événements qui se sont accomplis au fond des mers primitives durant les longues périodes antérieures à l'avénement de l'homme sur la terre. »

De même que les ossements fossiles les coprolithes des diverses classes d'animaux diffèrent non-seulement par leur forme mais encore par leur composition chimique. Ainsi, les coprolithes de reptiles contiennent moins de phosphates et de carbonates calcaires que ceux des mammifères; ces derniers ont à peu près la même composition que ceux des

poissons : enfin, les coprolithes d'oiseaux sont caractérisés par la présence d'acide urique (1).

Les coprolithes renferment 50 à 80 p. 100 de phosphate de chaux, une petite quantité de carbonate de chaux de Silice, d'argile et de matières organiques. On y trouve en outre une notable quantité d'azote. Ils exhalent par le frottement ou au contact des alcalis une odeur caractéristique de matière animale.

Ces matières, peu chargées en carbonate sont avantageusement employées pour la fabrication des superphosphates.

4° *Pseudo-coprolithes ou nodules de phosphate de chaux.*

C'est sous la forme de nodules que se trouve répandue dans le sol la plus grande partie des phosphates employés aujourd'hui pour l'agriculture. Bien que différents des coprolithes ces nodules ont des caractères qui les rapprochent des excréments pétrifiés et qui servent à rappeler vraisemblablement leur origine. Comme les excréments fossiles ils renferment de l'azote et dégagent une odeur particulière par le frottement. Pour expliquer la formation des nodules phosphatés, Buckland supposait que sous l'influence de perturbations géologiques des détritus d'animaux ont été soumis à des actions décomposantes ; et que l'acide carbonique ou d'autres agents contenus dans le sol, réagissant sur ces matières en ont transformé le phosphate tribasique en phosphate acide. Ce dernier est alors entré en dissolution ; traversant les différentes couches du sol il a pu ren-

(1) Alcide d'Orbigny, *Paléontologie.*

contrer des masses calcaires dont la chaux se combinant avec une partie de l'acide phosphorique a déterminé la précipitation de phosphate tribasique. Les matières resultant du groupement alternatif de la chaux sous forme de carbonate et de phosphate tribasique ont dû être ensuite accumulées au fond des mers où elles ont été pendant longtemps roulées par les eaux. Du fond de ces mers elles furent enfin soulevées et formèrent les gisements que nous rencontrons aujourd'hui.

Telle est l'hypothèse admise par Buckland au sujet de la formation des pseudo-coprolithes, dont nous alllons décrire les principaux gisements.

Gisements des nodules. C'est en 1818 que Berthier découvrit en France le premier gisement de phosphate de chaux près de Wissant (Pas-de-Calais). Ce phosphate se trouvait à l'état de rognons terreux dans des couches de terrains formant des détritus d'animaux diluviens.

Le docteur Buckland signala ensuite sur la côte d'Angleterre, dans les environs de Bristol des couches ossifères renfermant des quantités considérables de nodules qu'il regardait, nous venons de le dire, comme des matières excrémentielles ayant subi des modifications nombreuses avant d'affecter la forme arrondie qui les caractérise aujourd'hui. Ces matières se trouvaient dans les assises situées à la base du lias.

En 1846, le professeur Henslond décrivrit la découverte de nodules très-abondants mêlés à des dents, à des écailles et à des ossements d'animaux dans les couches

tertiaires dites du crag (dépôts marneux, coquillers ou sablonneux).

Du crag les recherches s'étendirent aux terrains de formation plus ancienne et principalement aux couches du grés vert situées au-dessous de la craie blanche. Partout où les grés verts se montrent au jour ou à une faible profondeur on rencontra des veines de nodules moins épaisses que celles du crag mais plus étendues et plus riches en phosphates.

Ce fut seulement en 1851 que des recherches sérieuses furent entreprises sur notre sol pour découvrir le mode de gisement des nodules. Les travaux effectués sous la direction de MM. Meugy et de la Nouë furent couronnés d'un succès complet. Quelques années après M. Elie de Beaumont annonçait que les nodules devaient être recherchés dans trois assises différentes du terrain crétacé inférieur. C'est en suivant les indications précises de ce savant géologue qu'on est arrivé aujourd'hui à découvrir ces précieuses substances dans plus de quarante de nos départements.

« Dans ces trois assises du terrain crétacé inférieur, dit M. Elie de Beaumont, les nodules de phosphate de chaux sont les compagnons fidèles des grains verts de silicate de protoxyde de fer désignés par les géologues sous le nom de chlorite et de glauconie. Si l'on admet, ce qui n'a rien d'improbable, que les nodules de phosphate de chaux doivent continuer à accompagner ailleurs encore les grains verts glauconiers, on sera fondé à les rechercher en France dans une zône fort étendue, c'est-à-dire dans la plus gran-

de partie de la zône du terrain crétacé inférieur, colorée en vert sur la carte géologique de France et désignée par la lettre accentuée C,. »

Dans la France septentrionale, cette zône figure grossièrement un cercle ayant Paris pour centre, s'étendant du département du Pas-de-Calais à travers ceux du Nord, de l'Aisne, des Ardennes, et de la Marne ; là elle se recourbe vers le sud-ouest, traverse les départements de la Haute Marne, de l'Aube, de Yonne, du Cher, du Loir-et-Cher, de l'Indre, de la Vienne pour aboutir à celui d'Indre-et-Loir où elle se recourbe de nouveau vers le nord et traverse les départements de Maine-et-Loire, de la Sarthe, de l'Orne, du Calvados pour se terminer à l'embouchure de la Seine près de Honfleur.

Dans la France méridionale, le terrain crétacé inférieur est réparti suivant trois zônes différentes ; la première s'étend du nord-ouest au sud-ouest à travers les départements de la Charente-Inférieure, de la Dordogne, du Lot, du Tarn-et-Garonne et du Tarn ; la deuxième traverse la France de l'ouest à l'est entre Bayonne et Narbonne ; la troisième zône qui est plus étendue prend naissance dans le département des Alpes-Maritimes ; elle se dirige en suivant la côte, sur Toulon et Montpellier où elle se recourbe brusquement vers le nord-est, traverse le Dauphiné et la Savoie pour aller se perdre en Suisse.

Les premières tentatives en vue de fournir à l'agriculture des phosphates assimilables furent entreprises par M. de Molon qui après avoir exploré la zône du grès vert du

nord de la France décrivit en 1856, un grand nombre de gîtes de phosphates exploitables appartenant tous à la formation crétacée.

M. de Molon rencontra d'abord les nodules dans le Boulonnais, depuis Vissant jusqu'à Neufchâtel, où le grès-vert se montre au jour sur une grande étendue.

Remontant ensuite vers l'est pour reprendre le bord principal du bassin, il les vit reparaître à l'extrémité orientale du département de l'Aisne et de là il les suivit presque sans interruption à travers les départements des Ardennes, de la Meuse, de la Marne, de la Haute-Marne, de l'Aube, de l'Yonne jusqu'à 12 kilomètres au sud d'Auxerre. Ce dépôt n'a pas moins de 300 kilomètres de longueur, sur une largeur comprise entre 300 et 500 mètres.

L'exploitation n'est pas très-fructueuse quand les nodules se trouvent empâtés dans les roches calcaires comme cela arrive dans certaines parties des départements de l'Aisne, des Ardennes, de la Meuse et de la Marne.

Mais lorsque la roche se montre au jour et que sous l'influence des agents atmosphériques elle se trouve désagrégée et réduite à l'état de sable, les nodules isolés s'accumulent à la surface du sol et deviennent alors facilement exploitables. C'est dans ces conditions qu'on les trouve dans la majeure partie du Boulonnais et des Ardennes, et sur les territoires de Varennes, de Clermont en Argonne,

de Triaucourt (Meuse), de Sermaize (Marne), et de Saint-Dizier, (Haute-Marne).

Depuis quelques années les nodules sont également exploités avec avantage dans les départements du Tarn, du Tarn-et-Garonne, du Lot et de l'Ain.

Ces matières phosphatées ne se rencontrent pas seulement en Angleterre et en France, on les trouve également répandues dans les autres contrées du continent, et récemment, dans la Russie méridionale, on a découvert des gisements inépuisables et très-favorables à l'exploitation. L'étendue de terrain, entre le Dniéper et le Volga, sur laquelle s'étend la zône phosphatée n'embrasse pas moins de 20 millions d'hectares. Ces gisements commencent à être exploités; une maison établie à Riga en exporte déjà aventageusement les produits dans les provinces baltiques (1).

Propriétés physiques des nodules. — Les nodules ont des aspects différents selon les localités. En général ils se présentent à l'état de rognons amorphes, terreux, très-durs, de couleur jaune, brune ou verdâtre; leur forme est très-irrégulière, ils sont tantôt renflés ou étranglés, tantôt lisses ou rugueux. Leur grosseur varie depuis celle d'une noix jusqu'à celle d'un gros œuf. L'intérieur offre une teinte foncée, la cassure a l'aspect pierreux et laisse souvent entrevoir des parties concentriques. Ils sont sensiblement poreux, et par conséquent perméables aux liquides et aux gaz.

(1). Déhérain. *Dictionnaire de chimie de Vurtz*, t. II. p. 934.

Leur densité moyenne est 2,7. Ils renferment presque toujours des fragments d'os, des dents et des coquilles diverses dans lesquelles abondent les ammonites.

Extraction. — Le meilleur procédé d'extraction des nodules consiste à enlever complètement la terre qui les recouvre et à les piocher avec un pic en enlevant à la main chaque rognon et le déposant dans un panier. On procède ensuite au lavage qui a pour but de séparer les corps étrangers tels que le sable, l'argile etc. Cette opération s'exécute ordinairement dans le lit d'un cours d'eau; on y place une caisse rectangulaire de 2 mètres de long sur 1 de large et 0,80 de profondeur, dont le fond porte une grille en fonte qui permet à l'eau et aux matières terreuses de s'écouler. Les nodules sont brassés avec des crocs recourbés jusqu'à ce que l'eau traverse la masse sans entraîner des matières étrangères qui en troublent la transparence.

Le lavage terminé, les nodules sont mis à sécher sur un plancher.

La dessication opérée, on concasse d'abord grossièrement les rognons dans un appareil en fonte de la forme d'un moulin à café et l'on achève la pulvérisation sous des meules.

En Angleterre où l'on est souvent obligé d'aller atteindre les nodules à la profondeur de 3 à 4 mètres, les couches supérieures commençant à s'épuiser, l'extraction présente plus de difficultés. Voici comment l'on opère dans les envi-

rons de Cambridge. (1) On rouve une tranchée à travers champ, de manière à trouver la couche à la moindre profondeur. Les terres extraites avant d'atteindre la couche de nodules sont jetées sur l'un des côtés de la tranchée ; le déblais de la couche à nodules est versé de l'autre côté le plus voisin de l'appareil à lavage. Cet appareil consiste en un bassin en fonte de 4 mètres de diamètre dont la sole porte un grillage pour l'écoulement de l'eau et des matières étrangères. Comme le plus souvent, il ne se trouve pas d'eau dans le voisinage, on est obligé de creuser des puits et d'élever l'eau par la vapeur.

En France, le prix de revient des nodules extraits dans les conditions les plus avantageuses, s'élève à 46 fr. 83 la tonne à Varennes (Meuse), et à 45 fr. 98 à Clermont en Argonne (2).

Composition des nodules. Influence des divers principes contenus dans le sol pour favoriser leur assimilation.

Il résulte des nombreuses analyses exécutées par M. Bobierre sur les nodules provenant des départements de l'Est, que ces substances renferment une proportion de phosphate de chaux qui varie de 32 à 70 p. 100. On y trouve d'autre part, 30 à 35 p. 100 de silice et d'argile et toujours une petite quantité d'oxyde de fer. La matière organique n'en a pas complètement disparu, car si on les chauffe avec une solution alcaline, il se dégage de l'ammoniaque qu'accompagne une odeur de matière animale.

(1) Bobierre. *Leçons de chimie agricole.*
(1) Ronna *loc. cit.*

Réduits en poudre et exposés à l'air, les nodules subissent de rapides modifications. En effet M. Déhérain a observé que la poudre récemment obtenue renferme 2,5 a 6 p. 100 d'eau et n'abandonne que 0,26 p. 100 de phosphate à l'acide acétique à 5° B^{é}; tandis qu'après trois mois d'exposition à l'air, cette poudre contient 17 p. 100 d'eau et abandonne à l'acide acétique environ 5 p. 100 de phosphate.

Cet accroissement de solubilité est dû surtout à la porosité devenue plus grande par suite de décomposition de la matière organique. L'influence de l'air et de l'humidité atmosphérique sur les nodules est bien manifeste dans les usines, où l'on voit souvent des monceaux de matières s'échauffer et se déliter au point d'occasionner une perte sérieuse, si cette matière est restée longtemps accumulée sur le sol.

Lorsque les nodules pulverisés sont livrés à l'agriculture et disséminés dans les terres arables, d'autres agents interviennent encore pour favoriser leur assimilation; parmi ces agents, les plus efficaces sont l'acide carbonique, l'acide acétique, et les sels contenus dans le sol.

L'acide carbonique, sous la pression ordinaire ne dissout pas sensiblement le phosphate de chaux des nodules, mais la poudre de ceux-ci, quand elle est restée exposée à l'air pendant quelques mois acquiert une grande solubilité dans l'eau de seltz; cette solubilité est encore plus frappante dans l'eau chargée à la fois d'acide carbonique et d'acide acétique quand la poudre à subi l'action de l'air pendant

un certain temps; or la présence de l'acide acétique est depuis longtemps reconnue dans les terres qui renferment beaucoup de détritus de végétaux. D'après M. Déhérain (1) cet acide proviendrait de la déconposition lente du bois sous l'influence de l'air et de l'eau. Ce chimiste attribue à la suroxydation du fer contenu dans les phosphates fossiles, l'accroissement de solubilité qui suit l'exposition prolongée à l'air de la poudre de nodules; la poudre grisâtre obtenue par la pulvérisation de ceux-ci devient, en effet, jaune à la surface quand elle a subi pendant quelque temps le contact de l'air, et les nodules les plus riches en sesquioxyde de fer sont précisement ceux qui se dissolvent le mieux dans l'eau chargée d'acide carbonique. Cette action favorable du phosphate de fer sur la solubilité des nodules s'explique facilement quand on sait que l'acide carbonique dissout du carbonate de chaux dont l'action sur le phosphate de fer au maximum est très-marquée. (2)

Les propriétés fertilisantes des nodules peuvent varier avec la nature des terrains dans lesquels on les emploie.

M. Bobierre a effectué de nombreuses expériences sur l'assimilation des nodules employés seuls ou mélangés à des substances organiques ; du résultat de ces expériences on peut tirer les conclusions suivantes :

« 1° Les nodules de phosphate de chaux, finement pulvérisés et exposés quelques mois à l'air sont assimilables par les végétaux ;

(1) Thèse pour le doctorat.

(2) Déhérain, *Dictionnaire de Chimie de Wurtz* p. 1242.

2° Leur action, favorable dans les sols granitiques et schisteux, dans les défrichements des landes et bruyères peut varier selon qu'on les emploie seuls ou associés à des substances organiques.

3° De même que dans l'emploi des phosphates du noir animal, il est avantageux, tantôt de mélanger des substances organiques aux nodules pour fertiliser les terres pauvres en agents dissolvants ; tantôt au contraire, de les employer seuls, dans les défrichements où abondent les détritus de végétaux ;

4° L'addition du sang aux nodules pulvérisés donne d'excellents résultats au triple point de vue du rendement en grain, de la vigueur de la paille et de la précocité(1).

5° *Guanos phosphatés.*

On donne le nom de guano à des excréments d'oiseaux fossilisés et réunis en masses énormes dans certaines régions tropicales du globe, où ils constituent un véritable engrais fossile, un fumier minéralisé, suivant l'expression de M. Simonin. Le guano s'exploite surtout aux îles Cincha, voisines de la côte du Pérou ; on en trouve aussi sur la côte bolivienne et au nord du Chili vers le désert d'Atacama, enfin dans certaines îles du Pacifique, de l'Océan Indien, de la mer Rouge et de l'Atlantique.

L'importance des guanos en agriculture est due soit aux phosphates soit aux sels ammoniacaux qu'ils renferment.

(1) Bobierre *Leçons de chimie agricole*. p. 338.

Nous ne nous occuperons ici que des guanos riches en phosphates.

Un savant ingénieur des mines, M. Simonin à qui nous devons une étude approfondie de ces curieux gisements donne sur leur mode de formation une intéressante description à laquelle nous empruntons les lignes suivantes :

« Ces produits, qui les a déposés ? Des volatiles marins, les cormorans, les pélicans, les pingoins, oiseaux avides de poissons et qui s'engorgeaient à qui mieux mieux. Les oiseaux marins d'aujourd'hui opèrent encore comme leurs ancêtres. Il faut les voir allant en guerre dans les eaux calmes et transparentes du Pacifique. Des chefs mènent la bande qui se déroule comme un immense anneau, puis la pêche commence. On cerne le poisson et chaque volatile plonge, happe au passage la sardine et le hareng de l'endroit et s'en repaît avidement. La bombance finie, la troupe regagne l'île ou le rivage le plus voisin, et là, sur le rocher, silencieuse recueillie, elle prélude à l'élaboration lente et difficile des produits ingurgités. Peu à peu, avec le temps, la masse ainsi déposée augmente d'épaisseur. Il se forme comme des couches de sédiments géologiques au milieu desquels se rencontrent des fossiles, des oiseaux qui tombent sur place, n'en pouvant plus et des poissons rendus tout entiers. Le climat du pays aide lui-même à cette précieuse formation. Au Pérou, jamais il ne pleut ; pas un atome ne se perd du guano déposé jadis, ou de celui qui se confectionne encore sous nos yeux...... Il y a là une réserve qui pourra durer encore une trentaine d'années, d'autres disent plus

d'autres disent moins. Il faudrait aller soi-même mesurer le tas pour connaître l'exacte vérité. Les magnifiques plantations de sucre de Cuba, de la Réunion, de Maurice, ont par l'emploi du guano doublé et quadruplé leur rendement, »

Quand les propriétés fertilisantes du guano furent connues en Europe, ce produit fut l'objet d'une exploitation régulière. Des gisements considérables dont l'épaisseur atteignait parfois 10 à 12 mètres furent pour ainsi dire transportés en France et en Angleterre. Nous citerons parmi les plus importants de ces gisements, ceux des îles Backer et Jarvis (Océanie) de Bolivie, de Colombie et de l'île Sombréro.

Les îles Backer et Jarvis sont situées dans l'Océan pacifique par 0°,3' de latitude sud et 155° de longitude ouest. Ces îles formées par des coraux sont dépourvues d'eau et par conséquent de végétation; elles servent de retraites à d'innombrables oiseaux qui les couvrent de leurs déjections. Le guano qui s'est formé de ces matières se présente en poudre fine et homogène dans l'île Backer et en poudre recouverte de plaques dures, porcelaniques dans l'île Jarvis; ce dernier gisement contient de plus une grande quantité de plâtre.

Ces guanos sont très-assimilables car ils renferment une certaine quantité de phosphates à l'état soluble.

Leur composition est aujourd'hui bien déterminée par les nombreuses analyses qui en ont été faites dans différents pays. Voici les résultats obtenus par Liébig :

GUANO BACKER.	
Phosphate tribasique de chaux	78,80
de Magnésie	6,12
de fer	0,13
Sulfate de chaux	0,13
Acide sulfurique, potasse soude, chlore, matière organique et eau.	14,95

GUANOS JARVIS.		
Phosphate de chaux.		
Tribasique	17,40	33,43
Soluble.	16,03	
de Magnésie		1,24
de fer		0,16
Sulfate de chaux.		44,55
Acide sulfurique, potasse, soude, chlore, matière organique et eau.		20,89

Guano de Bolivie. Cet engrais provient des îlots et de la presqu'île de Metillones; il est parvenu en France pour la première fois en 1868. Analysé par M. Baudrimont, il a fourni sur 100 parties à l'état humide.

Humidité	10 à 11
Azote	0,2 à 0,7
Complément organique	0,4 à 7
Acide phosphorique	16 à 26
Sels solubles	6,9 à 15,5
Résidu siliceux	0,8 à 4,1
Etc...	

L'acide phosphorique à l'état de phosphate calcaire tribasique soit 34 à 56 p. 100.

Ce guano renfermait en outre de grosses mottes formées par du sulfate de chaux cristallisé, disséminé dans une masse jaune, amorphe.

Guano de Colombie (1). Ce phosphate est connu également sous le nom de guano Maracaïbo, de l'île des moines

(1) Ronna *loc-cit.*

et de phosphate américain. Il arrive en blocs très-durs, difficilement pulvérisables, contenant des morceaux de quartz. Sa couleur est brune, mais il est recouvert d'une couche d'émail blanchâtre. Ce produit contient environ 80 p. 100 de phosphate de chaux tribasique, 8 p. 100 de matière organique et une petite quantité d'eau de magnésie de sulfate de chaux et de silice.

Guano Sombrero. Comme le précédent, ce guano est connu surtout dont le commerce anglais. Il a été importé pour la première fois en 1858 des Antilles en Angleterre; on en a extrait plus de 70 mille tonnes en moins de deux années. Il se présente en masse compacte, très-friable, de couleur tantôt jaune ou violette, tantôt bleuâtre ou rosée.

Trois échantillons analysés ont fourni de 74 à 76 p. 100 de phosphate tribasique, une très-petite quantité de carbonate de chaux, de l'alumine, du fer, de la magnésie, de l'eau et de la matière organique.

En France, les guanos sont employés directement comme engrais; on se contente de les mélanger dans certains cas avec d'autres guanos azotés ; mais en Angleterre on les traite le plus souvent par les acides pour les faire entrer dans la composition des superphosphates.

II. PHOSPHATES MINÉRAUX.

Apatite, phosphorite.

Les phosphates que nous venons d'examiner sont tous plus on moins assimilables. Réduits en poudre fine et dissé-

minés dans le sol sans avoir subi d'autre traitement, ils ont toujours une action favorable sur la végétation.

Il n'en est pas de même des phosphates minéraux proprement dits ; ceux-ci, en effet, ne peuvent produire un effet utile en agriculture que s'ils ont été attaqués préalablement par des acides énergiques.

Le phosphate de chaux tribasique se rencontre dans certaines contrées sous la forme de roches, tantôt *saccharoïdes*, tantôt *compactes*, de là l'établissement des deux types, comprenant le premier les *apatites*, et le second les *phosphorites*.

1° *Apatite*. Ce minéral est très-dur et souvent cristallisé en prisme hexagonal ; on le rencontre dans les roches cristalines éruptives. Le Cornouailles et l'Ecosse en renferment de magnifiques cristaux mais en trop petite quantité pour être avantageusement exploité.

En Amérique, on l'a signalé dans le granite à Baltimore, à Neutrerven (Connecticut), dans les schistes micacés du Groënland, au Canada.

On trouve également l'apatite en Tyrol, en Suisse, en Bohême, en Saxe, en Bavière, en Suède et en Norwège ; on l'a exploité dans ce dernier pays à Krageroë.

Ce minéral existe aussi à l'état feuilleté ; sa couleur varie du vert clair au rouge brique. Il renferme une proportion de phosphate comprise entre 77 et 91 p. 100.

2° *Phosphorite*, ou chaux phosphatée terreuse. Ce minéral beaucoup plus abondant que le précédent est surtout

connu en Espagne, depuis les recherches du professeur Daubeny en 1840 et 1842.

Il en existe un gisement des plus remarquables à Logrosan pès de Tuxillo (Estramadure). Ce gisement comprend six filons principaux occupant ensemble une superficie de 30 à 50 kilomètres carrés. L'exploitation de ces filons est facile : elle se fait généralement à ciel ouvert, au moyen de tranchées pratiquées à la base des collines qu'ils prennent en écharpe.

La phosphorite est tellement abondante en Estramadure, qu'on l'employait dans ce pays comme pierre à bâtir, lorsque l'absence des voies de communications l'empêchait d'être exportée à peu de frais ; mais depuis la construction du chemin de fer de Badajoz à Lisbonne, elle a été avantageusement transportée dans le reste de l'Europe et surtout en Angleterre.

La phosphorite a été signalé en France dans ces dernières années dans les départements du Tarn-et-Garonne et du Lot. En 1870, un gisement assez important a été découvert à Caussade, près de Caylus (Lot.)

La phosphporite est moins dure que l'apatite ; sa couleur est jaune clair ; sa densité varie de 2,03 à 2,83. Pulvérisée et projetée sur des charbons ardents, elle dégage de vives lueurs phosphorescentes qui lui ont fait donner son nom. Elle renferme 70 à 90 p. 100 de phosphate de chaux, ainsi qu'une petite quantité de fluorure de Calcium et de silice. De même que l'apatite, elle ne contient pas de

carbonate de chaux, ce qui la rend précieuse pour la fabrication des superphosphates.

DES SUPERPHOSPHATES.

Traitement des os par les acides.

Ce fut Liebig qui découvrit que si les os étaient rendus plus facilement solubles, ils produiraient sur la végétation un effet plus marqué. En 1840, ce célèbre chimiste appelait l'attention des agriculteurs sur l'avantage qu'ils retireraient à traiter les os par les acides énergiques afin d'en dissoudre la chaux, de mettre une partie de l'acide phosphorique en liberté et de les rendre plus solubles dans le sol. Cette innovation devait rendre d'immenses services à l'agriculture. En 1843 le duc de Richemond fit des essais de transformation des phosphates osseux par l'acide sulfurique. Ces expériences répétées sur une grande échelle démontrèrent clairement que dans certains sols où les os n'agissent que lentement, on obtenait d'excellentes récoltes en les soumettant à l'action des acides.

Les résultats très favorables obtenus par l'emploi des os acidifiés déterminèrent alors un grand nombre de fabricants anglais à préparer ce produit qu'ils vendirent d'abord sous le nom d'os dissous ou de compost allemand et qu'on appela plus tard improprement superphosphate pour exprimer qu'il contient une dose maximum d'acide phosphorique. Bientôt, les os devenant insuffisants ont eut recours à

toutes les matières phosphatées provenant du sol et en peu de temps l'industrie des superphosphates prit en Angleterre une extension considérable. La consommation de ce produit qui tend toujours à s'accroître dans ce pays atteignait en valeur, il y a quelques années le chiffre annuel de 120 millions de francs (1).

En France, l'industrie des superphosphates est de création toute récente, mais elle tend de jour en jour à se généraliser et il n'est pas douteux qu'elle devienne bientôt une source de richesse pour notre pays.

Théorie de la fabrication. — Nous savons que le phosphate tribasique de chaux chimiquement pur a pour composition $3CaO,PhO^5$. Le calcul des équivalents montre que ce sel renferme sur 100 parties 53,84 de chaux et 46,16 d'acide phosphorique anhydre. Traité par l'acide sulfurique ce phosphate est converti en sulfate de chaux et en phosphate acide soluble d'après la réaction suivante :

$$3CaO,PhO^5+2(SO^3HO)=2(CaO,SO^3)+CaO,2HO,PhO^5$$

c'est sur cette réaction qu'on faisait reposer la fabrication des superphosphates ; cependant, dès 1860 M. Déhérain, avait constaté que la partie soluble du produit ne contenait pas assez de chaux pour faire du sulfate de chaux avec l'acide sulfurique, et du phosphate acide de chaux avec l'acide phosphorique que l'on y trouvait. Il avait déduit de ce fait l'existence de l'acide phosphorique libre dans les super-

(1) Ronna, *loc cit.*

phosphates et allait même jusqu'à penser que la principale réaction était la suivante :

$$3CaO,PhO^5+3(SO^3,HO)=3(SO^3,CaO)+PhO^5,3HO.$$

Les superphosphates ne seraient donc d'après M. Déhérain que de l'acide phosphorique empâté dans du sulfate de chaux.

D'après M. Joulie la réaction ne serait pas aussi simple et les superphosphates renfermeraient à la fois de l'acide phosphorique libre, du phosphate acide de chaux, du phosphate bi-calcique et du phosphate tribasique inattaqué.

Quoiqu'il en soit, nous avons supposé dans ces réactions le phosphate de chaux à l'état de pureté chimique tandis que les produits employés pour cette fabrication contiennent presque toujours des matières étrangères (carbonate de chaux, sels de magnésie, sels de soude) qui sous l'action de l'acide sulfurique donneront naissance à des réactions secondaires.

1° Le carbonate de chaux est décomposé, son acide carbonique se dégage et la chaux s'unit à l'acide sulfurique pour former du plâtre;

2° Une portion de la chaux du phosphate tribasique se change également en sulfate de chaux tandis que l'autre partie ainsi que la magnésie forment un phosphate soluble avec l'acide phosphorique ;

3° Les sels de soude sont convertis en sulfates ou se répartissent entre les deux acides pour former un mélange de sulfate et de phosphate de soude.

Si les matières employées sont des nodules il se forme d'abondantes fumées blanches d'acide fluorhydrique provenant de la décomposition des fluorures qu'ils renferment.

Fabrication. Voici d'après M. Ronna (1) comment l'on opère dans les usines anglaises :

Les matières phosphatées destinées à être converties en superphosphate sont d'abord desséchées afin d'être rendues plus friables, puis broyées au moyen de meules ou de concasseurs spéciaux. Les produits réduits en poudre fine sont transportés mécaniquement, par une chaîne à godets, dans l'endroit où doit s'opérer le mélange de l'acide. Ce mélange s'effectue dans un cylindre en fonte ou en bois cerclé de fer de 2 mètres de hauteur sur 1 mètre de diamètre. A mesure que chaque godet se déverse dans une trémie au-dessus du cylindre, la quantité d'acide déterminée arrive dans ce cylindre. Un arbre en fonte armé de palettes traverse l'appareil suivant son axe et brasse le mélange. En quelques minutes, la masse est assez fluide pour pouvoir s'écouler. Elle est alors dirigée par un conduit en plomb sur le sol de l'usine où l'on a circonscrit par des cloisons en planches un espace affecté à l'emmagasinage de la pâte qui ne tarde pas à se solidifier.

Un seul mélangeur produit 300 kil, de superphosphate par opération de 5 à 6 minutes de durée. On peut la répéter 90 à 100 fois dans une journée de travail, ce qui donne au bout de 10 heures 30 tonnes de superphosphate.

(1) Ronna, loc. cit.

L'acide sulfurique peut être remplacé dans cette opération par l'acide chlorhydrique. Il se produit par une réaction analogue, la seule différence est qu'il se forme du chlorure de calcium au lieu de sulfate de chaux. On a remarqué que dans les moments de sécheresse le superphosphate obtenu avec l'acide chlorhydrique donne de très-bons résultats, car le chlorure de calcium formé étant très-déliquescent retarde la dessication de la masse qui l'état pâteux est plus facilement assimilable, malheureusement la quantité d'eau qui reste engagée dans l'engrais est un grave obstacle pour le transport, ce qui fait que l'acide sulfurique est employé de préférence. Dans ces derniers temps on a proposé l'emploi simultané de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

M. Millot a obtenu à Grignon de bons résultats en mélangeant.

100 parties de nodules des Ardennes dosant 197 p. 100 d'acide phosphorique avec 60 parties d'acide sulfurique à 53° et 15 parties d'acide chlorhydrique.

M. Bobierre a signalé aussi un procédé qui consiste dans l'action de l'acide sulfureux sur les phosphates. Cet acide a en effet la propriété d'attaquer énergiquement tous les phosphates de chaux basiques en les transformant en phosphates acides solubles d'une part et en sulfate de chaux d'autre part, ce dernier corps étant insoluble aussitôt qu'un excès d'acide sulfureux est enlevé à la dissolution. Ce procédé expérimenté en grand par plusieurs industriels a donné de bons résultats.

Action des superphosphates dans le sol. Le but qu'on se propose dans la préparation des superphosphates est, nous l'avons dit, d'obtenir par des procédés mécaniques puis par des procédés chimiques, une matière qui puisse facilement se dissoudre dans le sol et par suite pénétrer dans le tissu des plantes. Qu'arrive-t-il donc quand le superphosphate est disséminé dans le sol ? Le phosphate nonocalcique, Ca 0,2 HO, PhO^5, (corps éminemment acide et dont la solution ne pourrait pénétrer dans les plantes sans leur porter le plus grave préjudice) réagit sur les bases terreuses ou alcalines avec lesquelles il est en contact et principalement sur le carbonate de chaux, en produisant comme l'ont démontré MM. Dusart et Pelouze un phosphate bi-calcique (2 CaO, HO, PhO^5) qui se dépose sous forme gélatineuse. Ce phosphate légèrement soluble dans l'eau distillée, 0,28 p. 1000, plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique 0,66 p. 1000 se prête dès lors facilement à l'assimilation végétale.

Rétrogadation des superphosphates. La valeur commerciale des superphosphates est basée sur la richesse des produits en acide phosphorique soluble. Or si on analyse successivement le même superphosphate quand il vient d'être préparé, puis quelques semaines après sa préparation on constate qu'une grande partie de l'acide phosphorique soluble qu'il contenait primitivement est passée à l'état insoluble. C'est ainsi que M. Millot (1) a reconnu que :

(1) *Bulletin de la Société chimique*, an. 1872. t. XVIII. p. 13.

100 Kil. de poudre de nodules qui avaient fourni 160 Kil. de superphosphate contenaient à la fin de l'opération.

Acide phosphorique soluble 15,70
. . . . insoluble 4

Six semaines plus tard les produits étant sensiblement secs le même mélange pesait 150 Kil. et contenait :

Acide phosphorique soluble 9
. . . . insoluble 10,70

Ce qui constitue une perte d'acide phosphorique soluble égale à 6,70. On a donné à cette transformation de phosphate soluble en phosphate insoluble le nom de rétrogradation. Il résulte des recherches de M. Millot à qui l'on doit l'explication de ce phénomène que la principale raison de cette rétrogradation est la pulvérisation incomplète des phosphates.

En effet, l'expérience démontre que la quantité d'acide soluble obtenue le jour de la fabrication est en raison directe de la ténuité de la poudre et que la quantité d'acide rétrogradé après le séchage est d'autant plus grande que l'on a laissé plus de produit inattaqué le premier jour. De plus, la rétrogradation s'arrête quand le séchage à l'air libre est terminé et si l'on empêche la dessication la retrogradation est en partie détruite.

L'auteur conseille par conséquent d'employer des poudres parfaitement blutées de façon à obtenir une attaque complète de tout le produit, mais alors il est nécessaire d'étendre d'eau l'acide afin de rendre l'attaque moins rapide.

Enfin, M. Millot (1) résume de la façon suivante les causes de rétrogradation des superphosphates :

1° La pulvérisation des poudres commerciales étant presque toujours incomplète, une certaine quantité de phosphate et de carbonate de chaux demeure inattaqué le premier jour bien qu'on ait fait agir un excès d'acide.

2° La rétrogradation est d'autant plus grande que la quantité de phosphate inattaqué le premier jour est plus considérable.

3° La proportion de phosphate acide obtenu varie avec la quantité d'eau employée, si l'on ne met pas un excès d'acide sulfurique et si les produits sont convenablement pulvérisés.

4° Le produit insoluble après le séchage est un mélange de phosphate neutre de peroxyde de fer et de phosphate bi-calcique.

5° Le protoxyde de fer des nodules se transforme pendant le séchage en sexquioxyde qui se combine à l'acide phosphorique libre comme celui qui existait préalablement dans le produit.

6° Quand tout le phosphate a été attaqué le premier jour, il n'y a pas d'autre rétrogradation par le séchage que celle qui est due à la présence du fer, quand la température ne dépasse pas 30 à 40°.

Application des superphosphates. Les superphosphates peuvent s'employer dans toutes les cultures, soit seuls, soit

(1) *Loc. cit.*

mélangés à d'autres engrais. En Angleterre on les emploie seuls avec avantage pour les racines et notamment pour les turneps et les navets (1). Cette culture demande 400 a 600 kil. de matières par hectare si le sol n'a pas reçu de fumier depuis longtemps; et seulement 200 à 300 kil. quand le sol a été fumé. Dans les terres légères et sableuses qui ne renferment qu'une petite quantité de potasse, de chaux et de matière organique les superphosphates sont avantageusement mélangés aux guanos azotés.

Pour la culture des carottes et des betteraves l'addition de sels alcalins et de sels ammoniacaux est également très-favorable.

Pour les pommes de terre, il faut forcer la proportion de sels magnésiens.

Enfin pour les céréales : blé, orge, avoine, on ajoute du guano azote de manière à obtenir la dose d'ammoniaque et de sels minéraux qui favorise le plus ces cultures.

Le prix de vente des superphosphates varie de 130 a 200 francs la tonne.

(1) Ronna. *Loc. cit.*

CHAPITRE III

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Notre intention n'est pas de passer en revue tous les procédés indiqués jusqu'à ce jour pour doser l'acide phosphorique ; il nous suffira de décrire ceux qui sont le plus avantageusement employés. Nous insisterons particulièrement sur un procédé perfectionné dans ces derniers temps par M. Joulie, procédé d'une exactitude remarquable qui peut s'appliquer à toutes les matières phosphatées, solubles ou insolubles employées en pharmacie ou en agriculture. Depuis quelques années le commerce des phosphates a pris tellement d'extension qu'un grand nombre d'industriels ne pouvant soutenir la concurrence, ont introduit frauduleusement dans ces engrais toutes sortes de matières inertes ; c'est ainsi qu'on a vendu comme noir animal des matières ne contenant que l'argile tourbeuse carbonisée, et qu'on a vendu sous les noms de *phospho-guano* de *guano perfectionné* des produits composés de terre jaune simplement saupoudrée de guano.

Le seul moyen de se prémunir contre les sophistications dont les phosphates sont l'objet est d'en déterminer exactement la teneur en acide phosphorique.

I. M. Bobierre a adopté depuis longtemps, à Nantes, pour l'essai des noirs une méthode de dosage facile qui peut se résumer dans les opérations suivantes :

Un poids connu de la matière est désséché puis calciné dans un creuset de platiné. On pèse alors 1 gramme de la cendre obtenue et on l'introduit dans un tube à expérience dans lequel on verse de l'acide azotique étendu ; on chauffe pour activer la dissolution, on filtre pour séparer la partie insoluble, et on précipite la liqueur filtrée par l'Ammoniaque, Le précipité recueilli est lavé, séché et pesé. Il est formé par du phosphate tribasique de chaux, uni à une petite quantité de phosphate de magnésie.

Cette méthode donne des résultats assez exacts pour l'essai de noirs mais elle n'est plus suffisante quand il s'agit d'analyser les autres phosphates. En effet, si les produits essayés renferment de l'alumine ou de l'oxyde de fer, ces matières sont dissoutes par l'acide azotique en même temps que les phosphates et précipités comme eux par l'ammoniaque de sorte qu'un produit contenant 20 p. 100 de phosphate et 20 p. 100 de matières argileuses ajoutées frauduleusement sera titré comme renfermant 40 p. 100 de phosphate.

II. M. Boussingault a donné une méthode dans laquelle on sépare la chaux par l'acide sulfurique et l'alcool pour doser ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en précipitant la liqueur par le sulfate de Magnésie après évaporation de l'alcool. Si la liqueur renferme de l'oxyde de fer ou de l'alumine, on en empêche

la précipitation par l'addition d'une solution d'acide tartrique ou d'acide citrique, qui ont la propriété de former des sels solubles avec ces oxydes.

Ce procédé est assez exact, mais il exige beaucoup de temps.

III. *Dosage par l'étain métallique.* — Ce procédé ne s'applique qu'aux matières se dissolvant dans l'acide azotique sans laisser de résidu. On traite une quantité déterminée d'étain pur, en présence de la substance à analyser par un excès d'acide azotique bouillant. L'étain se transforme en acide stannique qui fixe tout l'acide phosphorique existant dans la combinaison. Le précipité formé est lavé, desséché, puis calciné au contact de l'air afin d'éviter la réduction de l'acide stannique. La différence entre le poids de ce précipité et le poids connu d'acide stannique fait connaître la quantité d'acide phosphorique,

IV. *Dosage à l'état de phosphate de Bismuth.* — Ce procédé est de M. Chancel (1). On dissout la substance à analyser dans la plus petite quantité possible d'acide azotique; on étend d'eau et on filtre. On précipite alors l'acide phosphorique à l'aide d'une solution d'azotate de Bismuth obtenue en dissolvant une partie de sous-azotate de Bismuth dans 4 parties d'acide azotique et ajoutant 30 parties. Il se forme un dépôt blanc très-dense de phosphate de Bismuth. On fait bouillir quelques instants et on jette le contenu du ballon sur un filtre qu'on lave à l'eau distillée chaude; il ne reste plus qu'à dessécher le précipité, le détacher du

(1) Chancel, *Analyse quantitative.*

filtre et en prendre le poids. Ce procédé est inexact, comme l'a remarqué M. Joulie (1), quand la substance contient des sulfates et des chlorures, de plus le phosphate de Bismuth a le défaut d'entraîner du fer et de l'alumine.

V. *Dosage à l'état de pyrophosphate de Magnésie après précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.* — La dissolution chlorhydrique du phosphate est précipitée par un excès d'ammoniaque, le précipité est redissous par de l'acide citrique dans la liqueur maintenue ammoniacale. On verse alors du chlorure de magnésium en quantité suffisante pour obtenir tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qui se dépose lentement sous forme de poudre cristalline. Le précipité recueilli, lavé avec soin à l'eau ammoniacale et calciné, donne du pyrophosphate de magnésie blanc ou grisâtre.

Ce procédé s'applique seulement dans les cas où la substance phosphatée ne contient pas de sulfates, autrement la liqueur acide, neutralisée par l'ammoniaque, précipiterait du sulfate de chaux qui occasionnerait une erreur en plus.

VI. *Dosage à l'état de molybdate d'ammoniaque.* — On peut, au moyen de ce procédé, séparer l'acide phosphorique de toutes les bases, sans exception.

Voici la manière d'opérer : on dissout une partie d'acide molybdique dans huit parties d'ammoniaqueet on ajoute à la solution vingt parties d'acide nitrique ; il est bon de préparer ce réactif à l'avance. La substance à analyser étant

(1) *Moniteur scientifique de Quesneville*, Mars 1872.

dissoute dans l'acide azotique, on y ajoute la solution de molybdate d'ammoniaque en excès suffisant pour que la quantité d'acide molybdique soit égale à 30 fois environ la quantité présumée d'acide phosphorique. On porte pendant quelques heures le mélange à une douce chaleur. Quand le précipité jaune (c mbinaison de phosphate et de molybdate d'ammoniaque) s'est rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave avec soin. Pour doser l'acide phosphorique, on dissout dans l'ammoniaque le précipité lavé et l'on précipite par la solution magnésienne. Ce procédé donne des résultats très-exacts mais il est dans les cas ordinaires trop long et trop dispendieux.

VII. *Dosage à l'état de phosphate ammoniaco-uranique.*

Ce procédé de dosage a été imaginé tout récemment par M. Jean ; (1) il permet, comme le précédent, d'opérer le dosage de l'acide phosphorique en présence des bases mais il est plus avantageux sous le rapport de la rapidité d'exécution.

Voici comment on opère : on dissout la matière phosphatée dans une quantité suffisante d'acide azotique, on filtre la liqueur pour la séparer des matières insolubles dans l'acide et on l'additionne d'un léger excès d'ammoniaque, puis d'acide citrique qui dissout le précipité formé par l'ammoniaque et donne une solution acide, très-limpide, que l'on fait bouillir quelque temps avec de l'acétate d'urate. Il se forme un précipité jaunâtre de phosphate ammoniaco-ura-

(1) *Journal de Pharm. et de Chimie* 4ème série t. XIX page 450.

nique qui, recueillie sur une filtre, lavé à l'eau bouillante, desséché, calciné au rouge et pesé renferme 20,04 pour 100 d'acide phosphorique. La séparation de ce corps est complète car la liqueur filtrée ne produit plus de précipité avec le molybdate d'ammoniaque et les sels de magnésie.

VIII. *Dosage volumétrique de l'acide phosphorique au moyen des sels d'urane.*

Parmi les méthodes proposées, une des meilleures est celle qui consiste à précipiter l'acide phosphorique par une dissolution titrée d'urane. Elle a été indiquée pour la première fois en 1853 par Leconte; Neubauer, en 1858, l'a décrite avec soin en l'étudiant à fond. Enfin dans ces derniers temps elle a été avantageusement modifiée par M. Joulie (1) qui l'a rendue applicable à tous les essais de phosphates et de superphosphates que réclame aujourd'hui l'industrie des engrais artificiels.

Cette méthode repose sur les principes suivants :

1° Tous les phosphates en dissolution aqueuse sont précipités par une dissolution de nitrate d'urane, et le précipité obtenu est complétement insoluble dans l'eau et même dans l'eau aiguisée d'acide acétique ; le précipité se dissout au contraire facilement dans les acides chlorhydrique et azotique étendus ;

2° Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, le précipité formé est du phosphate ammoniaco-uranique, conte-

(1) *Moniteur scientifique de Quesneville.* Mars, Juillet 1872, Avril, Juillet 1873.

nant 2 éq. d'oxyde d'urane pour l'éq. d'acide phosphorique ($2U^2O^3,AzH^4O,PhO^5$).

En l'absence des sels ammoniacaux, mais en présence des acétates alcalins, le précipité a pour composition ($2U^2O^3$, HO,PhO^5);

3° Si la liqueur ne contient ni sels ammoniacaux, ni acétates alcalins, le précipité est du phosphate tribasique d'urane ($3U^2O^3,PhO^5$) ;

4° Les plus faibles traces de sel d'urane sont accusées par la formation d'un précipité brun chocolat, quand on dépose une goutte de la solution au milieu d'une goutte de cyanoferrure de potassium placée sur une soucoupe de porcelaine;

5° Les phosphates d'urane en suspension dans l'eau acidulée par l'acide acétique n'ont aucune action sur le cyanoferrure.

La conséquence de ces principes est que l'on peut déterminer la quantité d'acide phosphorique au moyen d'une solution titrée d'urane versée dans la solution phosphorique, en essayant celle-ci de temps en temps au cyanoferrure qui indique le terme de la réaction, en donnant la coloration caractéristique des sels d'urane dès que la totalité de l'acide phosphorique est précipitée.

Préparation des liqueurs nécessaires : 1° solution titrée d'acide phosphorique ; 2° solution d'acétate de soude ; 3° solution d'urane ; 4° solution de cyanoferrure de potassium; 5° solution de citrate ammoniaco-magnésien.

1° Solution titrée d'acide phosphorique. Pour préparer

cette solution on pèse exactement 3gr127 de pyrophosphate de magnésie contenant 2 gr. d'acide phosphorique (ce pyrophosphate s'obtient en précipitant une solution étendue de phosphate de soude par une solution de sulfate de magnésie, ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque, lavant et calcinant le précipité). On introduit ces 3gr127 de pyrophosphate dans un matras à fond plat, on ajoute environ 20cc d'acide azotique pur et on fait bouillir pendant un quart d'heure de manière à ramener le pyrophosphate à l'état de phosphate ordinaire. On étend d'eau et on verse de l'ammoniaque étendue jusqu'à ce que le trouble qui se produit à chaque affusion ne disparaisse plus par l'agitation. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique à 1/10 pour redissoudre la petite quantité de précipité formé et on verse la liqueur claire dans un ballon jaugé de 1 litre. On remplit d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Cette liqueur renferme 0gr100 d'acide phosphorique pour 50 cent. c.

2° *Solution d'acétate de soude.* On fait dissoudre 100 grammes d'acétate de soude pur dans 900 grammes d'eau distillée et on ajoute 50 cc d'acide acétique cristallisable et on parfait le volume d'un litre avec de l'eau distillée.

3° *Solution d'urane.* On fait dissoudre 40 grammes d'azotate (ou d'acétate) d'urane pur dans environ 500 cc d'eau distillée puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'a ce qu'on obtienne un trouble persistant, on redissout l'oxyde d'urane précipité au moyen de quelques gouttes d'acide

acétique pur, on ajoute de l'eau distillée de manière obtenir un litre de liquide.

4° *Solution de Cyanoferrure de postassium.* On fait dissoudre 10 grammes de cyanure jaune cristallisé dans 90 grammes d'eau et on filtre.

5° *Solution citro-magnésieme.* Cette liqueur qui sert à séparer l'acide phosphorique de la chaux, du fer et de l'alumine se prépare en faisant dissoudre dans 200 gr. d'eau distillée 400 gr, d'acide citrique et 20 gr. de carbonate de magnésie. On ajoute ensuite 400 cent. cubes d'ammoniaque à 22°, et on laisse refroidir le liquide qui s'est échauffé par suite de la combinaison. On parfait ensuite le volume d'un litre avec de l'eau distillée.

Détermination du titre de la solution d'urane.

Quand on a préparé les liqueurs nécessaires au dosage, il faut procéder à la détermination du titre de la solution d'urane, car tous les essais qui seront faits avec cette solution dépendront évidemment de son titre.

A cet effet on introduit dans un verre à fond plat allant au feu (verre de Bohème) d'une capacité de 150 à 200 cent. cub, 50 cc. de la solution titrée d'acide phosphorique, on ajoute 5 cc de solution d'acétate de soude et on porte à l'ébullition sur un bain de sable. On verse dans le liquide bouillant, à l'aide d'une burette de Morh graduée en cent. cub. et dixièmes, 18 cent. cub. de solution d'urane sans essayer la liqueur, puis on continue par demi cent. cub. jusqu'à ce que, en mouillant l'extrémité d'une baguette de

verre et en touchant avec cette baguette une des gouttes de cyanoferrure placée sur de la porcelaine, on obtienne la coloration brune rougeâtre caractéristique. Si l'on a a dépassé le point de saturation, ce qu'on voit à la coloration rouge très prononcée qu'a pris le cyanoferrure, on fait un second essai en ajoutant goutte à goutte la liqueur quand on approche du terme de la réaction ; il faut avoir soin de s'arrêter aussitôt que la coloration est sensible.

Correction. Le titre ainsi obtenu est un peu trop élevé; en effet si on répète l'opération, sans employer de solution d'acide phosphorique, en versant simplement la solution d'urane dans un mélange de 70 cc d'eau d'istillée et de 5 c.c. de solution d'acétate de soude, on constate qu'il faut toujours consommer en pure perte une petite quantité de solution d'urane avant d'obtenir la coloration caractéristique avec les gouttes de cyanure jaune. Cette quantité de solution d'urane étant déterminée, constitue la correction qu'il faudra faire subir à tous les résultats obtenus; il suffit de déterminer cette correction une fois pour toutes et de l'inscrire sur l'étiquette du flacon contenant la solution d'urane.

Supposons que, pour déterminer le titre de la solution d'urane, on ait été obligé d'employer 21 cent. c. de cette solution et qu'il en ait fallu 1 c. c. pour obtenir la coloration avec le même volume de liquide sans phosphate, on doit conclure que la quantité de liqueur d'urane qui précipite 0g,100 d'acide phosphorique est de 21 cc. - 1 cc

=20 c.; 1 cent. cub. de cette solution précipite donc exactement 100/20 mgr. soit 5 mgr. d'acide phosphorique.

Les opérations que nous venons de décrire étant terminées, on est en mesure d'effectuer rapidement et avec beaucoup d'exactitude un grand nombre de dosages d'acide phosphorique.

Application de cette méthode au dosage des phosphates employés en agriculture.

Les matières qui accompagnent ces produits sont le plus ordinairement le carbonate de chaux, la silice, les oxydes de fer, l'alumine, le fluorure de calcium. Quelle soit du reste la composition des matières étrangères le procédé est toujours le même. Il consiste dans les opérations suivantes :

1° l'échantillonnage ;

2° la dissolution ;

3° la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ;

4. le dosage volumétrique de l'acide phosphorique contenu dont le précipité.

Echantillonnage. On prend au hasard dans la masse 3 ou 4 kil. de matière. On sépare de chaque morceau, à l'aide d'un marteau, un fragment de la grosseur d'une noisette ; on pulvérise ensemble tous les fragments et on passe au tamis.

Dissolution. On pèse 5 grammes de cette échantillon pulvérisé, on les introduit dans un verre de bohême et on y verse 20^{cc} d'eau de manière à bien humecter la poudre. On

recouvre alors le vase d'un verre de montre et on ajoute peu à peu avec une pipette, en soulevant le verre de montre 20^{cc} d'acide azotique. Quant l'effervescence produite par le dégagement de l'acide carbonique est calmée, on chauffe le vase pendant quelque temps, sur un bain de sable, à une température voisine de l'ébullition puis on laisse refroidir. On décante la partie claire dans un matras de 100^{cc}, on remet de l'eau bouillante sur le résidu, on laisse de nouveau déposer puis on décante encore dans le matras et ainsi de suite jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide ; on laisse refroidir on ajoute de l'eau distillée de manière à compléter 100 cent. cub. et on filtre.

Précipitation. On prend 5^{cc} de cette liqueur, si le produit a laissé une grande quantité de matière insolube, ce qui indique qu'il est pauvre en phosphate, on en prend 10 et même 20^{cc} on ajoute 10^{cc} de liqueur citro-magnésienne et un grand exces d'ammoniaque, on agite vivement avec une baguette de verre pour activer la formation du précipité qu'on laisse déposer pendant 4 à 5 heures.

Dosage volumétrique. La précipitation étant complète, on filtre le liquide, on lave le précipité à l'eau ammoniacale à 1/10, on le redissout par de l'acide azotique à 1/10, et on sature par de l'ammoniaque étendue ; il ne reste plus alors qu'à ajouter 5 cent. cub. de solution d'acétate de soude et à titrer à la solution d'urane comme précédemment.

Dosage de l'acide phosphorique soluble et insoluble dans les superphosphates.

C'est la proportion d'acide phosphorique soluble, qui fixe la valeur des superphosphates ; il n'est cependant pas inutile de connaître la quantité de phosphate inattaqué qu'ils renferment, car ce dernier a aussi une certaine influence sur la végétation.

L'essai d'un superphosphate comprend comme celui des phosphates naturels quatre opérations : échantillonage, dissolution, précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et dosage volumétrique. Mais dans ce cas, la dissolution doit être double ; il faut en effet traiter par l'eau pour doser l'acide phosphorique soluble, et par un acide pour doser l'acide phosphorique insoluble. Ces deux dissolutions peuvent se faire sur la même prise de matière, mais il est préférable d'opérer sur deux prises différentes.

1° Dissolution aqueuse. — On pèse 5 grammes de l'échantillon pulvérisé et on les met dans un verre de 125^{cc} de capacité ; on les délaye d'abord dans de l'eau distillée de manière à obtenir une pâte liquide, puis on ajoute environ 22^{cc} d'eau distillée ; après avoir agité quelque temps, on laisse déposer ; le liquide surnageant est ensuite décanté et on répète l'opération jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le tournesol. On filtre alors la dissolution.

2° Dissolution acide. — On introduit dans un verre à fond plat 5 grammes de l'échantillon, on les arrose de 10^{cc}

d'acide azotique pur et on chauffe comme pour la dissolution aqueuse au bain de sable ; on ajoute de l'eau distillée et on épuise par décantation, jusqu'à ce l'eau ne rougisse plus le tournesol. Les liqueurs sont réunies dans un matras jaugé, on les porte au volume de 100^{cc} et on filtre. La précipitation et le dosage se font séparément en opérant comme dans le cas précédent.

Dosage de la totalité de l'acide phosphorique assimilable, dans les superphosphates.

Nous avons vu que M. Joulie considère les superphosphates comme un mélange d'acide phosphorique libre, de phosphate acide de chaux, de phosphate bi-calcique et de phosphate tribasique. Les trois premiers composés sont à peu près assimilables au même dégré. Or, quand on traite par l'eau un superphosphate, l'acide phosphorique libre et le phosphate acide de chaux entrent seuls en dissolution tandis que le phosphate bi-calcique non moins assimilable mais insoluble dans l'eau pure reste dans le résidu.

Il était donc utile de chercher un dissolvant qui puisse agir en même temps sur ces trois composés sans toutefois attaquer le phosphate tribasique. Le citrate neutre d'ammoniaque remplit très-bien ces conditions ; sa solution dissout parfaitement le phosphte bi-calcique sans attaquer les phosphates naturels même les plus tendres.

Après un grand nombre d'essais M, Joulie a proposé d'opérer de la manière suivante :

On prépare une solution de citrate neutre d'ammoniaque en mélangeant 400 grammes d'acide citrique et 500 grammes d'ammoniaque à 22°. L'acide se dissout et le mélange s'échauffe. On laisse refroidir et on complète le volume d'un litre avec de l'ammoniaque.

On pèse alors un gramme de superphosphate à essayer et on le traite par 40 cc de cette solution qu'on ajoute par petite portion dans un mortier de verre en triturant continuellement. Quand toute la solution a été introduite, on verse le contenu du mortier dans un ballon de 100 cc, on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée de manière à remplir jusqu'au trait de jauge. On laisse digérer à une certaine chaleur, pendant une heure, en agitant souvent, puis on filtre rapidemment. On précipite 50 cc de la liqueur par 10 cc de chlorure de magnésium et un excès d'ammoniaque, on agite et on laisse déposer le précipité pendant 5 à 6 heures. Il est ensuite recueilli, lavé et dosé à la liqueur d'urane.

On obtient ainsi la totalité de l'acide phosphorique qui a été rendu assimilable par le trait ement qu'on a fait subir au phosphate primitif.

PRÉPARATIONS

Galéniques

Sirop d'Ipécacuanha composé
Extrait de Réglisse
Tablettes de Tolu
Pommade épipastique jaune
Teinture éthérée de Ciguë

Chimiques

Acide sulfurique alcoolisé
Sulfite de Chaux
Sulfure de Potassium
Sous-nitrate de Bismuth
Alcool à 95° centésimaux.

Vu bon à imprimer
Le Directeur
A. CHATIN.



Vu et permis d'imprimer
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
MOURIER.

Imprimerie A. Derenne, Mayenne. — Paris, rue Saint-Séverin, 25.